

⑤ Int. Cl.

C 07 c 67/02
C 07 c 69/00
C 07 c 69/14
C 07 c 69/24
C 07 c 69/34
C 07 c 69/76
C 07 c 69/78
C 07 c 69/92
C 07 b 29/00
B 01 j 11/00
B 01 j 11/82

⑥ 日本分類

16 B 6
16 B 602.2
16 B 61
16 B 621
16 C 6
16 C 613
16 C 62
16 C 624
16 A 6
13(9)G 421
13(9)G 1

⑦ 日本国特許庁

特 許 公 報

⑧ 特 許 出 願 公 告

昭48-43329

⑨ 公告 昭和48年(1973)12月18日

発明の数 1

(全8頁)

1

2

⑩ エステル交換法

⑪ 特 願 昭45-29957

⑫ 出 願 昭45(1970)4月9日

⑬ 発 明 者 高橋邦之

鎌倉市津西1の31の17

同 波多剛

鎌倉市津西2の1の17

同 三宅昭久

鎌倉市津西2の2の26

⑭ 出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2の2

⑮ 代 理 人 弁理士 篠田巖

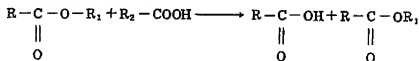
※ 発明の詳細な説明

本発明はエステルの交換法に関するものである。

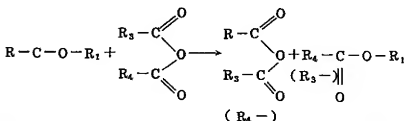
更に詳しくはエステル残基がβ・γ位にオレフィン性二重結合を有する不飽和基であるカルボン

5 酸エステルと遊離のカルボン酸もしくはカルボン酸無水物とを①パラジウム化合物もしくは白金化合物及び②三価のリン化合物もしくはヒ素化合物の存在下に反応せしめることを特徴とするエステル残基がβ・γ位にオレフィン性二重結合を有する不飽和基であるカルボン酸エステルのエステル交換法である。

本発明を反応式で示すと次のようになる。



または



式中Rは炭化水素基、R₁はβ・γ位にオレフィン性二重結合を持つ不飽和基、R₂は水素または炭化水素基、R₃、R₄は同種または異種の炭化水素基であるがこれらの炭化水素基は適宜不活性置換基を含んでよい。

本発明の反応はパラジウム化合物もしくは白金化合物及び三価のリン化合物もしくはヒ素化合物の存在下で行なわれる。

エステルの交換は、通常は酸またはアルカリの存在下で行なわれる。本発明方法のようにパラジウム化合物または白金化合物の存在下で行なう方法は、従来全く知られていない新規な方法である。本発明方法では、酸或は塩基を用いる必要がない。すなわち、中性条件下で反応を行なうことができるため、従来法に比べて、副反応が起りにくいという、優れた点がある。かかる点において、本

3

発明方法は、有機合成をより円滑に行なうために大きく寄与するものである。

本発明方法では、一方の出発原料である一般式 $B-C-O-R_1$

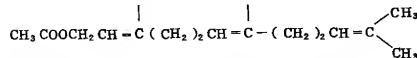
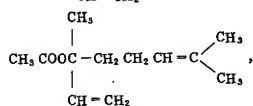
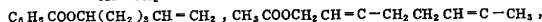
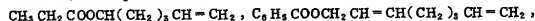
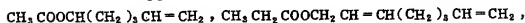
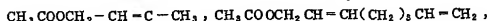
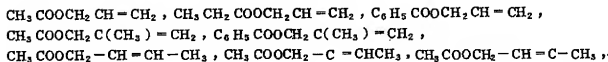


なるカルボン酸アルケニルエス

テルとは、特にその形態に制限されるものではない

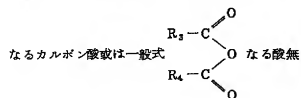
4

※いが、通常Rは、炭素数1~20の炭化水素基（但し、反応に不活性な置換基を含んでいてもよい）、 R_1 は炭素数3~20の β 、 γ 位にオレフィン性二重結合を有する基（但し、反応に不活性な置換基を含んでいてもよい）であるカルボン酸アルケニルエステルが好ましく用いられる。具体的には、



等を挙げることができるが、これらに限定されるものではないことはもちろんである。

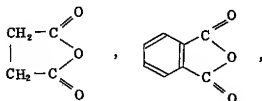
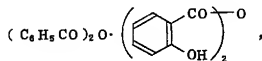
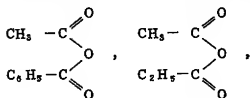
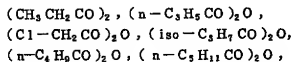
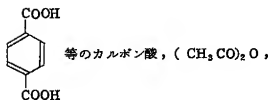
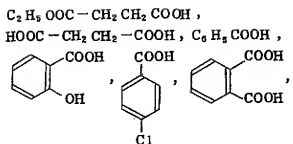
も一方の出発原料である一般式 R_2-COOH



水物とは、特にその形態に制限されるものではない

35 基（但し、反応に不活性な置換基を含んでいてもよい）であるカルボン酸、 R_3 、 R_4 が炭素数1~20の同種または異種の炭化水素基（但し、反応に不活性な置換基を含んでいてもよい）であるカルボン酸無水物が好ましく用いられる。具体的には、 CH_3COOH 、 CH_3CH_2COOH 、 $n-C_3H_7COOH$ 、 $iso-C_3H_7COOH$ 、 $Cl-CH_2COOH$ 、 $n-C_4H_9COOH$ 、 $iso-C_4H_9COOH$ 、 $n-C_5H_{11}COOH$ 、

5



$(p-CH_3C_6H_4CO)_2O$,
 $(p-Cl-C_6H_4CO)_2O$,
 $(p-C_2H_5OOC-C_6H_4CO)_2O$ 等の酸無水物を挙げる事ができるが、これらに限定されるものでないことは言うまでもない。

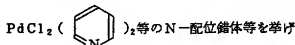
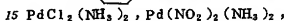
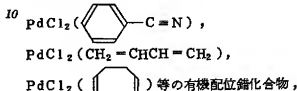
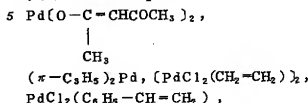
カルボン酸、或はカルボン酸無水物の使用量は、通常はカルボン酸アルケニルエステルに対して量 35 論量前後または過剰量である。

本発明はこれら二種の出発物質をパラジウム化合物もしくは白金化合物、三価のリン化合物もしくはヒ素化合物からなる触媒の存在に於て反応させるものである。

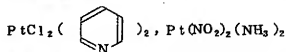
本発明で使用するパラジウム化合物の具体例を示すと $PdCl_2$, $PdBr_2$, PdI_2 , $Pd(NO_3)_2$, $Pd(CNS)$, $Pd(CN)_2$ 等の無機塩、

6

有機酸塩、 $H_2(PdCl_4)$, $H_2(PdCl_6)$ 等の酸、 Na_2PdCl_4 , K_2PdCl_4 の無機錯塩、 $\pi-C_5H_5PdCl(\pi-C_5H_5$ は π -アプリアル基を示す) $Pd(CO)Cl_2$,



ることができる。又、白金化合物としては、
 $20 PtI_2$, $PtCl_2$, $Pt(CN)_2$ 等の無機塩、
 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 等の酸、 Na_2PtCl_4 ,
 $K_2Pt(CN)_4 \cdot 3H_2O$ 等の無機錯塩、
 $Pt(\pi-C_5H_5)_2$, $KPtCl_3(CH_2=CH_2)$,
 $K_2PtCl_3(CH_3CH=CH_2)_2$ 等の有機配位子
 25 錯体、 $Pt(OCOCH_3)_2$, $Pt(OCOC_2H_5)_2$ 等の有機酸塩、 $PtCl_2(NH_3)_2$,

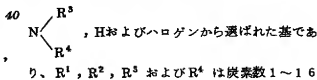


等の N-配位錯体を挙げる事ができる。もちろんこれらに限定されるものではない。パラジウム化合物もしくは白金化合物の使用量はカルボン酸アルケニルエステルのモル比で $1/20 \sim$

$1/50000$ 、好ましくは $1/50 \sim$

$1/5000$ である。リンおよびヒ素化合物とし

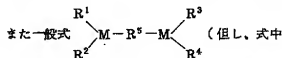
ては、三価の化合物であればいずれも触媒組成としての働きを示すが、活性の高い触媒を用いるためには一般式 $R_1R_2R_3M$ (M は P または As, R_1, R_2 および R_3 は R^1 , OR^2 ,



素基を示す)を用いるのが望ましい。具体的化合

物としては、 $P(CH_3)_3$, $P(C_2H_5)_3$,
 $P(n-C_3H_7)_3$, $P(i-C_3H_7)_3$, $P(n-C_4H_9)_3$,
 $P(i-C_4H_9)_3$, $P(sec-C_4H_9)_3$,
 $P(n-C_6H_{13})_3$, $P(n-C_8H_{17})_3$,
 $(CH_2=CH)_3P$, $P(C_8H_{17})_3$, $P(C_{10}H_{21})_3$,
 $P(C_{12}H_{25})_3$, $As(CH_3)_3$, $As(C_2H_5)_3$,
 $As(CH=CH_2)_3$, $As(n-C_3H_7)_3$,
 $CH_2=CHAs(C_2H_5)_2$, $As(C_6H_{17})_3$,
 $P(cyclo-C_5H_9)_3$, $P(cyclo-C_6H_{11})_3$,
 $P(cyclo-C_8H_{15})_3$, $(cyclo-C_6H_{11})_2PCH_3$,
 $As(cyclo-C_6H_{11})_3$, $P(C_6H_5)_3$,
 $P(C_6H_4CH_3-m)$, $P(C_6H_4CH_3-o)$,
 $P(C_6H_4CH_3-p)$, $P(C_6H_4Cl-p)$,
 $P(o-ナフチル)_3$, $P(C_6H_4-C_6H_5-p)_3$,
 $P(C_6H_4-O-C_6H_5-p)_3$, $As(C_6H_5)_3$,
 $As(C_6H_4-CH_3-m)$, $As(C_6H_4-CH_3-p)$,
 $(C_6H_5)_2PCH_2CH_3$, $(C_6H_5)_2PC_6H_5$,
 $C_6H_5CH_2P(C_6H_7)(C_6H_9)$,
 $C_6H_5P(CH_2CH_3)_2$, $(C_6H_5)_2AsC_2H_5$,
 $(cyclo-C_6H_{11})_2POC_6H_5$,
 $(C_{10}H_{21})_2POC_{10}H_{21}$, $C_6H_5CH_2P(OC_6H_{11})_2$,
 $C_6H_5(C_4H_9)_2AsOC_2H_5$, $(C_6H_5)_2AsOC_6H_5$,
 $P(OC_6H_5)_2$, $P(OC_2H_5)_2$, $P(OC_4H_9)_3$,
 $P(OC_6H_5)_3$, $(C_6H_5O)_2POC_2H_5$,
 $P(OC_6H_4NO_2-p)_3$, $P(O-C_6H_4CH_3-o)_3$,
 $P(O-C_6H_4-CH_3-m)_3$, $P(OC_6H_4, CH_3-p)_3$,
 $P(O-C_6H_4Cl-o)$, $P(O-C_6H_4Cl-p)_3$,
 $P(OC_6H_5-C_6H_5)_3$, $As(OC_6H_5)_3$,
 $As(OC_2H_5)_3$, $As(OC_3H_7)_3$, $As(OC_6H_5)_3$,
 CH_2-O
 $|$
 CH_2-O $As-OCH_3$, $C_4H_9PH_2$,
 $(C_2H_5)_2PH$, $CH_3(C_4H_9)PH$,
 $(cyclo-C_6H_{11})_2PH$, $C_6H_5PH_2$,

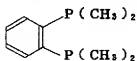
$\ast(C_6H_5)_2PH$, $(C_6H_5)(o-CH_3C_6H_4)PH$,
 $C_2H_5AsH_2$, $(CH_3)_2AsH$, $(C_2H_5)_2AsH$,
 $(C_6H_5)_2AsH$, PCl_3 , CH_3PCl_2 ,
 $C_2H_5PCl_2$, $CH_3(C_2H_5)PCl$, $C_6H_5PBr_2$,
 $(cyclo-C_6H_{11})_2PCl$, $(n-C_6H_{13})_2PCl$,
 $C_6H_5PCl_2$, $(C_6H_5)_2PCl$, $(CH_3)_2AsCl$,
 $(CH_3)_2AsBr$, $n-C_3H_7AsCl_2$,
 $i-C_3H_7AsCl_2$, $(CH_3)_2AsBr$,
 $n-C_3H_7AsCl_2$, $i-C_3H_7AsCl_2$,
 $10 C_6H_5AsI_2$, $(C_6H_5)_2AsCl$, $(C_2H_5O)_2PCl$,
 $C_2H_5PCl_2$, $(C_2H_5O)_2PBr$,
 $(n-C_4H_9O)_2PCl$, $(n-C_8H_{17}O)_2PCl$,
 $(C_6H_5O)_2PCl$, $(C_6H_5O)_2PBr$, $C_6H_5OPCl_2$,
 $(p-Cl-C_6H_4O)_2PCl$,
 $15 (o-Cl-C_6H_4O)_2PCl$,
 $(p-CH_3-C_6H_4O)_2PCl$, $C_2H_5OAsCl_2$,
 $C_4H_9OAsCl_2$, $(C_4H_9O)_2AsCl$,
 $(C_6H_5O)_2AsCl$, $C_2H_5O(C_2H_5O)AsCl$,
 $((CH_3)_2N)_2PCl$, $(CH_3)_2NP(OC_2H_5)_2$,
 $20 (CH_3)_2NP-(OC_6H_{11})_2$, $(CH_3)_2NP(OC_6H_{11})_2$,
 $((C_2H_5)_2N)_2PCl$, $(C_2H_5)_2NP(OC_6H_{11})_2$,
 $P(N(CH_3)_2)_3$, $P(N(C_4H_9)_2)_3$,
 $P(N(i-C_3H_7)_2)_3$, $P(N(C_6H_5)_2)_3$,
 $((CH_3)_2N)_2AsOC_6H_5$, $((C_2H_5)_2N)_2AsCl$,
 $25 ((C_2H_5)_2N)_3As$, $((C_6H_{13})_2N)_3As$, 等が挙
 げられる。



MはPまたはAs、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 は炭素数
 1~16の脂肪族基、脂環族基、芳香族基からな
 る炭化水素基、 R^5 は二価の炭化水素基を示す)で
 示されるジホスフィン化合物或はジアルシン化合
 物も好ましく用いられ、具体的には

$\ast 35$

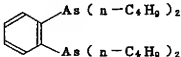
$(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2$, $(C_2H_5)_2P(CH_2)_3P(C_2H_5)_2$,
 $(cyclo-C_6H_{11})_2PCH_2CH_2P(cyclo-C_6H_{11})_2$, $(n-C_4H_9)_2PCH_2P(n-C_4H_9)_2$,
 $(C_6H_5)_2PCH_2P-(C_6H_5)_2$, $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$,
 $(C_6H_5)_2P(CH_2)_3P(C_6H_5)_2$, $(C_6H_5)_2P(CH_2)_4P-(C_6H_5)_2$,



9

10

$(\text{CH}_3)_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{As}(\text{CH}_2)_3\text{As}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$,
 $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$,

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{CH}_2)_4\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 

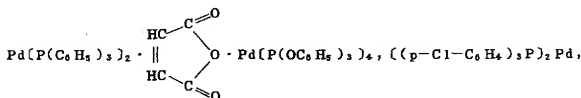
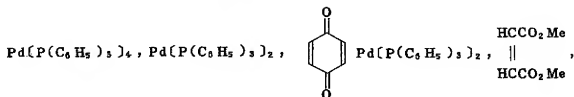
等のジアルシン化合物を挙げることができる。 〇 物と錯体を形成するものは、一旦錯体を生成せしめ、かかる錯体を触媒組成として用いることが、三価のリンおよびヒ素のモル比は1~20、好ま 10 触媒活性の面から特に好ましい。このようなパラジウム化合物と三価のリンおよびヒ素化合物の錯体のうち、パラジウム化合物もしくは白金化合物 〇 体としては例えば、

$\text{PdCl}_2(\text{PCl}_3)_2$, $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$, $\text{PdCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, $\text{PdBr}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$,
 $\text{PdCl}_2[\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_2$, $\text{PdI}_2[\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_2$, $\text{PdCl}[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}]$,
 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{PdBr}_2[\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3]_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$,
 $\text{Pd}(\text{CNS})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, $\text{PdCl}_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$,
 $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$,
 $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2[\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_2$,
 $\text{Pd}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, $\text{Pd}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$,
 $\text{PdCl}_2[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, $\text{CH}_3\text{COPdCl}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COPdCl}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$,
 $\text{CH}_3\text{PdBr}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$

等の一配位座リンおよびヒ素の錯体、

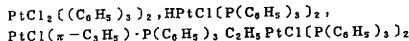
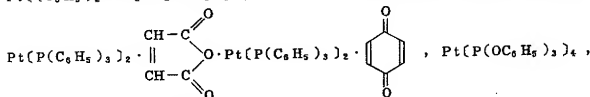
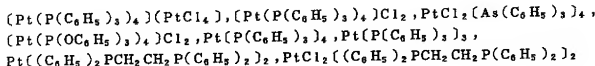
$\text{PdCl}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$, $\text{PdBr}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$,
 $\text{PbBr}_2[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$, $\text{PdI}_2[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$,
 $\text{PdI}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{CH}_2)_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$, $\text{PdBr}_2[(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$

等の二配位座リンおよびヒ素錯体が挙げられる。 ※ 触媒として用いることができる。具体的には、またゼロ価のパラジウムのリンおよびヒ素錯体も※



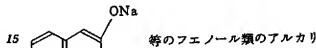
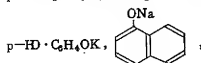
$[(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_4\text{Pd}$, $[(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_4\text{Pb}$, $[(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{Pd}$,
 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}]_4\text{Pd}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Pd}$,
 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Pd}$

化合物からなる錯体の具体例としては、



等を挙げることができる。これ等に限定されないことは勿論である。

二価のパラジウム化合物もしくは白金化合物特にハロゲン化パラジウム化合物もしくは白金化合物を用いるときは塩基性アルカリ金属化合物の存在下で反応を行なうと反応がすみやかに進行する。これらのアルカリ金属化合物としてはLiH, NaH, KH, RbH, NaBH₄, LiAlH₄等の金属水素化物、Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O等のアルカリ金属酸化物、Na₂CO₃, Rb₂CO₃, K₂CO₃等のアルカリ金属炭酸塩、LiOH, KOH, NaOH等のアルカリ金属水酸化物、NaNH₂, KNH₂, LiNH₂, NaN₃等のアルカリ金属窒素化合物、CH₃ONa, C₂H₅ONa, C₂H₅ORb, C₂H₅OCs, CH₂=CHCH₂ONa, n-C₄H₉ONa等のアルカリ金属アルコキシド、CH₃COONa, CH₃COOK, C₂H₅COONa, C₆H₅COONa等のアルカリ金属カルボン酸塩、C₆H₅Li, n-C₄H₉Li, NaCH(CO₂C₂H₅)₂, NaCH(COCH₃)CO₂CH₃, NaCH(CN)CO₂C₂H₅等のアルカリ金属原子と炭素原子とが結合した化合物、C₆H₅ONa, C₆H₅OLi, C₆H₅OK, p-Cl-C₆H₄ONa, m-Cl-C₆H₄ONa, p-CH₃-C₆H₄ONa, m-CH₃-C₆H₄OK, o-CH₃-C₆H₄ONa, p-NO₂-C₆H₄ONa, p-C₆H₅-C₆H₄ONa,



金属塩等が好ましく用いられる。アルカリ金属化合物の使用量はパラジウム化合物もしくは白金化合物に対しモル比で0.1~200、好ましくは2~15である。零価のパラジウム錯体もしくは白金錯体はあらかじめ単離したものを使用することは必ずしも必要でなく、パラジウム化合物もしくは白金化合物を三価のリンまたはヒ素化合物の存在で適当な還元剤を作用させることにより得られる混合物をそのまま使用してもよい。この場合の還元剤としては水素化ナトリウム、水素化リチウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化リチウムホウ素、ヒドラジン等が挙げられる。

30 反応温度は0~180℃好ましくは40~120℃である。また本発明方法では、特に溶媒を必要としないが反応に不活性な溶媒、例えばベンゼン、トルエン、アセトン、ヘキサン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、iso-プロパノール、t-ブタノール等を適宜用いることにより、反応を円滑に進行させることができる場合もある。

前述の如く本発明の方法により、極めて容易な手段でエステル交換を可能にすることができる。40 次に本発明の実施例について説明する。

以下に述べる生成物の構造確認、定量はガスクロマトグラフィー、IR, NMR、元素分析、分子量測定等の手段によった。

13

14

酢酸アリル 2.5 g (0.025 モル)、プロピオン酸 5 cc、ジメチルホルムアミド (以下の実施例では DMF と略記する) 5 cc、 $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ 0.011 g (0.05 モル) および $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ 0.052 g (0.2 ミリモル) の混合液を 85℃ で、5 時間かくはんする。プロピオン酸アリル 2.7 g が得られた。

実施例 2~6

実施例 1 に於いて、プロピオン酸の代りに下表のカルボン酸或はカルボン酸無水物 0.05 モルを使用し、他は実施例 1 と同じ条件で反応させて、下表の結果を得た。但し、表中 A は、アリル基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ を示す。

実施例 No.	カルボン酸或はカルボン酸無水物	生成物 (収量 g)
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOA}$ (3.1)
3	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOA}$ (2.4)
4	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOA}$ (2.9)
5	$p-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$p-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOA}$ (3.3)
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOA} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \end{array}$ (0.5)

実施例 7

プロピオン酸オクタジエニル
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}=\text{CH}_2$
 が 3.1 %、
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$
 が 6.9 % の混合物) 4.55 g (0.025 モル)、
 無水酢酸 5.1 g (0.05 モル)、DMF 5 cc、
 $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ 0.011 g (0.05 ミリモル)、
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ 0.052 g (0.2 ミリモル) の混合液

を 85℃ で 15 時間かくはんして、酢酸オクタジエニル
 $(\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$

エニル
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}=\text{CH}_2$
 が 2.3 %、

30 %、 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$ が 7.7 % の混合物を 3.8 g 得た。

実施例 8~16

実施例 7 に於いて、 $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ および $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ の代りに下表の触媒を使用し、他は実施例 7 と同じ条件で反応させて下表の結果を得た。

15

16

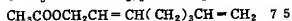
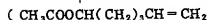
実施例	触媒 (mmol)	酢酸オクタジエニルの収量 (g)
8	$\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$ (0.05)	3.5
9	$\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}]_4$ (0.05)	2.7
10	$\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_4$ (0.05)	2.1
11	$\text{PdCl}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}] - \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ (0.05) (0.5)	3.6
12	$\text{Pd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (0.05)	3.5
13	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ (0.05)	3.3
14	$\text{PtCl}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2 - \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ (0.05) (0.5)	1.7
15	$\text{Pt}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4$ (0.05)	1.8
16	$\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2 - (\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ (0.05) (0.2)	3.0

実施例 17

酢酸オクタジエニル



25%



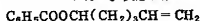
%の混合物) 4.2g (0.025モル)、無水安息

香酸 1.13g (0.05モル)、DMF、5cc

 $\text{PdCl}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ 0.035g (0.05ミリモル)、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 0.058g (0.5ミリモル)

の混合液を85℃で15時間反応させて、安息香

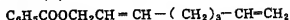
酸オクタジエニル 4.3gを得た。安息香酸オクタ



ジエニルは、

(沸点: 79℃/0.1mmHg; n_D^{25} 1.5081)

が19%、

25 (沸点: 143-4℃/5mmHg; n_D^{25} 1.5136) が81%の混合物である。

⑤特許請求の範囲

1 エステル残基がβ・γ位にオレフィン性二

重結合を有する不飽和基であるカルボン酸エステ

ルと遊離のカルボン酸もしくはカルボン酸無水物

とを①パラジウム化合物もしくは白金化合物及び

②三価のリン化合物もしくはヒ素化合物の存在下

に反応せしめることを特徴とするエステル残基が

β・γ位にオレフィン性二重結合を有する不飽

35 和基であるカルボン酸エステルのエステル交換法。